

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-147701

(43)Date of publication of application : 02.06.1999

(51)Int.Cl.

C01B 3/38

H01M 8/04

(21)Application number : 09-312238

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP
<NTT>

(22)Date of filing : 13.11.1997

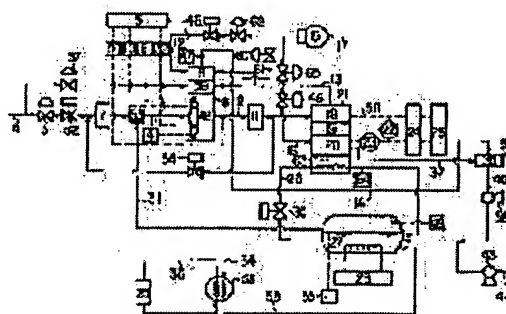
(72)Inventor : TAKE TETSUO

(54) FUEL CELL POWER PLANT AND JUDGMENT OF DETERIORATION OF ITS REFORMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a fuel cell power capable of instantaneously and continuously judging deterioration of a reformer in situ and determining replacing period of the reformer and provide a method for judging the deterioration of the reformer.

SOLUTION: This fuel cell power plant has a reformer 8 in which a reforming catalyst for reacting fuel with steam and preparing hydrogen is packed and a cell stack 21 comprising a fuel electrode 18 and an oxidizing electrode by which electrolytes for carrying out power generation by reacting hydrogen prepared in the reformer 8 with oxygen is sandwiched. The fuel cell power plant is equipped with a temperature sensor 6 for measuring the temperature of a catalyst packing layer constituting the reformer 8 and a deterioration-judging part 5 for receiving temperature detecting signal from the temperature sensor 6 and judging deterioration state of the reformer by collating a reformer catalyst packing layer temperature detected by a temperature sensor 6 by with the relationship between previously stored reformer catalyst packing layer temperature and deterioration amount of reforming catalyst of the reformer.



BEST AVAILABLE COPY

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-147701

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月2日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

C 0 1 B 3/38

C 0 1 B 3/38

H 0 1 M 8/04

H 0 1 M 8/04

N

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-312238

(22) 出願日 平成9年(1997)11月13日

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(72) 発明者 武 哲夫

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本

電信電話株式会社内

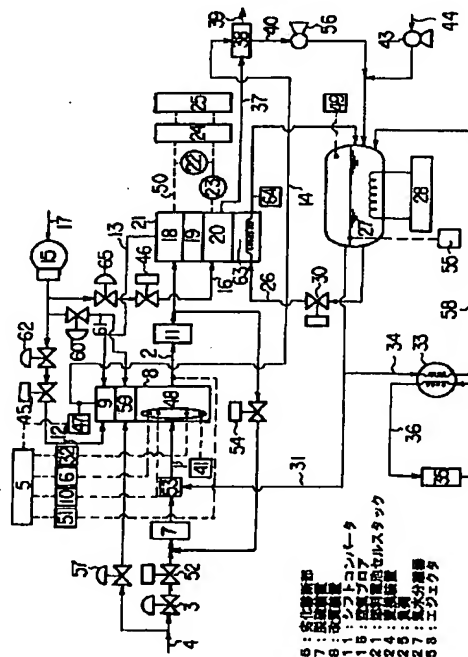
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外2名)

(54) 【発明の名称】 燃料電池発電装置およびその改質装置の劣化診断方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の課題は、その場で瞬時に且つ連続的に改質装置の劣化診断を行い改質触媒の取替時期を判定することが可能な燃料電池発電装置とその改質装置の劣化診断方法を提供することにある。

【解決手段】 本発明は、燃料と水蒸気を反応させ水素をつくる改質触媒を充填した改質装置8と、改質装置8でつくられた水素を酸素と反応させて発電を行うための電解質をサンドイッチした燃料極18と酸化剤極20からなるセルスタック21を有する燃料電池発電装置において、改質装置8を構成する触媒充填層の温度を測定する温度センサ6と、温度センサ6からの温度検出信号を受け温度センサ6により検出された改質装置触媒充填層温度を予め記憶された改質装置触媒充填層温度と改質装置の改質触媒の劣化量の関係に照合することによって改質装置の劣化状態を診断する劣化診断部5を有することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料と水蒸気を反応させ水素をつくるための改質触媒を充填した改質管を有する改質装置と、前記改質装置でつくられた水素を酸素と反応させて発電を行うための電解質をサンドイッチした燃料極と酸化剤極からなるセルを積層したセルスタックを有する燃料電池発電装置において、前記改質装置を構成する触媒充填層の温度を測定する改質装置触媒充填層温度測定用温度センサと、前記改質装置触媒充填層温度測定用温度センサからの温度検出信号を受け前記改質装置触媒充填層温度測定用温度センサにより検出された改質装置触媒充填層温度を予め記憶された改質装置触媒充填層温度と前記改質装置の改質触媒の劣化量の関係に照合することによって前記改質装置の劣化状態を診断する劣化診断部を有することを特徴とする燃料電池発電装置。

【請求項2】 燃料と水蒸気を反応させ水素をつくるための改質触媒を充填した改質管を有する改質装置と、前記改質装置でつくられた水素を酸素と反応させて発電を行うための電解質をサンドイッチした燃料極と酸化剤極からなるセルを積層したセルスタックを有する燃料電池発電装置において、前記改質装置を構成する改質管の外壁温度を測定する改質装置改質管外壁温度測定用温度センサと、前記改質装置改質管外壁温度測定用温度センサからの温度検出信号を受け前記改質装置改質管外壁温度測定用温度センサにより検出した改質装置改質管外壁温度を予め記憶された改質装置改質管外壁温度と前記改質装置の改質触媒の劣化量の関係に照合することによって前記改質装置の劣化状態を診断する劣化診断部を有することを特徴とする燃料電池発電装置。

【請求項3】 燃料と水蒸気を反応させ水素をつくるための改質触媒を充填した改質管を有する改質装置と、前記改質装置でつくられた水素を酸素と反応させて発電を行うための電解質をサンドイッチした燃料極と酸化剤極からなるセルを積層したセルスタックを有する燃料電池発電装置において、前記改質装置のバーナ燃焼ガス温度を測定する改質装置バーナ燃焼ガス温度測定用温度センサと、前記改質装置バーナ燃焼ガス温度測定用温度センサからの温度検出信号を受け前記改質装置バーナ燃焼ガス温度測定用温度センサにより検出した改質装置バーナ燃焼ガス温度を予め記憶された改質装置バーナ燃焼ガス温度と前記改質装置の改質触媒の劣化量の関係に照合することによって前記改質装置の劣化状態を診断する劣化診断部を有することを特徴とする燃料電池発電装置。

【請求項4】 燃料と水蒸気を反応させ水素をつくるための改質触媒を充填した改質管を有する改質装置と、前記改質装置でつくられた水素を酸素と反応させて発電を行うための電解質をサンドイッチした燃料極と酸化剤極からなるセルを積層したセルスタックを有する燃料電池発電装置において、前記改質装置のバーナ燃焼排ガス温度を測定する改質装置バーナ燃焼排ガス温度測定用温度

センサと、前記改質装置バーナ燃焼排ガス温度測定用温度センサからの温度検出信号を受け前記改質装置バーナ燃焼排ガス温度測定用温度センサにより検出した改質装置バーナ燃焼排ガス温度を予め記憶された改質装置バーナ燃焼排ガス温度と前記改質装置の改質触媒の劣化量の関係に照合することによって前記改質装置の劣化状態を診断する劣化診断部を有することを特徴とする燃料電池発電装置。

【請求項5】 燃料と水蒸気を反応させ水素をつくるための改質触媒を充填した改質管を有する改質装置と、前記改質装置でつくられた水素を酸素と反応させて発電を行うための電解質をサンドイッチした燃料極と酸化剤極からなるセルを積層したセルスタックを有する燃料電池発電装置において、前記改質装置の出口ガス温度を測定する改質装置出口ガス温度測定用温度センサと、前記改質装置出口ガス温度測定用温度センサからの温度検出信号を受け前記改質装置出口ガス温度測定用温度センサによる検出温度を予め記憶された改質装置出口ガス温度と前記改質装置の改質触媒量の関係に照合することによって前記改質装置の劣化状態を診断する劣化診断部を有することを特徴とする燃料電池発電装置。

【請求項6】 燃料と水蒸気を反応させ水素をつくるための改質触媒を充填した改質管を有する改質装置と、前記改質装置でつくられた水素を酸素と反応させて発電を行うための電解質をサンドイッチした燃料極と酸化剤極からなるセルを積層したセルスタックを有する燃料電池発電装置における前記改質装置の劣化診断方法において、前記改質装置の触媒充填層の温度を検出するステップと、このステップで検出した改質装置触媒充填層温度を予め決められた改質装置触媒充填層温度と前記改質装置の改質触媒の劣化量の関係に照合することによって前記改質装置の劣化状態を診断するステップとを有することを特徴とする燃料電池発電装置の改質装置の劣化診断方法。

【請求項7】 燃料と水蒸気を反応させ水素をつくるための改質触媒を充填した改質管を有する改質装置と、前記改質装置でつくられた水素を酸素と反応させて発電を行うための電解質をサンドイッチした燃料極と酸化剤極からなるセルを積層したセルスタックを有する燃料電池発電装置における前記改質装置の劣化診断方法において、前記改質装置の改質管の外壁温度を検出するステップと、このステップで検出した改質装置改質管外壁温度を予め決められた改質装置改質管外壁温度と前記改質装置の改質触媒の劣化量の関係に照合することによって前記改質装置の劣化状態を診断するステップとを有することを特徴とする燃料電池発電装置の改質装置の劣化診断方法。

【請求項8】 燃料と水蒸気を反応させ水素をつくるための改質触媒を充填した改質管を有する改質装置と、前記改質装置でつくられた水素を酸素と反応させて発電を

行うための電解質をサンドイッチした燃料極と酸化剤極からなるセルを積層したセルスタックを有する燃料電池発電装置における前記改質装置の劣化診断方法において、前記改質装置のバーナ燃焼ガス温度を検出するステップと、このステップで検出した改質装置バーナ燃焼ガス温度を予め決められた改質装置バーナ燃焼ガス温度と前記改質装置の改質触媒の劣化量の関係に照合することによって前記改質装置の劣化状態を診断するステップとを有することを特徴とする燃料電池発電装置の改質装置の劣化診断方法。

【請求項9】 燃料と水蒸気を反応させ水素をつくるための改質触媒を充填した改質管を有する改質装置と、前記改質装置でつくられた水素を酸素と反応させて発電を行うための電解質をサンドイッチした燃料極と酸化剤極からなるセルを積層したセルスタックを有する燃料電池発電装置における前記改質装置の劣化診断方法において、前記改質装置のバーナ燃焼排ガス温度を検出するステップと、このステップで検出した改質装置バーナ燃焼排ガス温度を予め決められた改質装置バーナ燃焼排ガス温度と前記改質装置の改質触媒の劣化量の関係に照合することによって前記改質装置の劣化状態を診断するステップとを有することを特徴とする燃料電池発電装置の改質装置の劣化診断方法。

【請求項10】 燃料と水蒸気を反応させ水素をつくるための改質触媒を充填した改質管を有する改質装置と、前記改質装置でつくられた水素を酸素と反応させて発電を行うための電解質をサンドイッチした燃料極と酸化剤極からなるセルを積層したセルスタックを有する燃料電池発電装置における前記改質装置の劣化診断方法において、前記改質装置の出口ガス温度を検出するステップと、このステップで検出した改質装置出口ガス温度を予め決められた改質装置出口ガス温度と前記改質装置の改質触媒の劣化量の関係に照合することによって前記改質装置の劣化状態を診断するステップとを有することを特徴とする燃料電池発電装置の改質装置の劣化診断方法。
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、改質装置で燃料と水蒸気を反応させ水素をつくり、この水素をセルスタックで酸素と反応させて発電を行う燃料電池発電装置及びその改質装置の劣化診断法において、改質装置出口ガス（改質ガス）の分析を行うことなしに、その場で瞬時に且つ連続的に改質装置の劣化状態を診断し、改質触媒の取替時期の判定を行うことが可能な燃料電池発電装置およびその改質装置の劣化診断方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】図2に燃料電池発電装置の従来例として、都市ガスを燃料としたリン酸型燃料電池発電装置の構成を示す。図において、1は原燃料ガス、2は改質装置出口ガス（改質ガス）、3は遮断弁、4は都市ガス、

7は脱硫装置、8は改質装置、9は改質装置バーナ、11はシフトコンバータ、12は燃焼用空気、13は燃料極排ガス、14は改質装置バーナ燃焼排ガス、15は空気ブロー、16は発電用空気、17は外気、18は燃料極、19は電解質、20は酸化剤極、21は燃料電池セルスタック、22は電圧センサ、23は電流センサ、24は変換装置、25は負荷、26は電池冷却水、27は気水分離器、28は気水分離器ヒータ、30は流量制御弁、31は改質用水蒸気、33は蒸発器、34は排熱回収用水蒸気、35は排熱利用システム、36は冷媒、37は酸化剤極排ガス、38は凝縮器、39は排ガス、40は凝縮水、41は温度センサ、43は補給水ポンプ、44は補給水、45は流量制御弁、46は流量制御弁、48は改質部、49は圧力センサ、50は燃料電池出力、52は流量制御弁、53はエジェクタ、54は流量制御弁、55は液面センサ、56はポンプ、57は遮断弁、58は凝縮水、59は起動用バーナ、60は遮断弁、61は改質装置起動用バーナ空気、62は遮断弁、63は冷却器、64は温度センサ、65は遮断弁である。

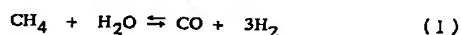
【0003】以下に図2を用いて、この従来の燃料電池発電装置の作用について説明する。遮断弁3を開け、都市ガス4を脱硫触媒（コバルト—モリブデン系触媒と酸化亜鉛吸着剤）が充填された脱硫装置7に供給し、脱硫装置7で改質装置8及び燃料電池セルスタック21の燃料極18の触媒の劣化原因となる都市ガス4中の腐臭剤に含まれる硫黄分を吸着除去する。遮断弁57は、燃料電池発電装置の起動時のみ開き、起動用バーナ59に都市ガス4が供給される。また、遮断弁60も、燃料電池発電装置の起動時のみ開き、起動用バーナ59に空気ブロー15により起動用バーナ空気61が供給される。起動用バーナ59では、燃料電池発電装置の起動時に、都市ガス4が燃焼し、改質装置8の昇温が行われる。起動時以外は、遮断弁57と遮断弁60は閉じておく。都市ガス供給量は、電圧センサ22と電流センサ23で検出した燃料電池出力50と温度センサ41で検出した改質装置温度から予め設定された燃料電池出力50及び改質装置温度と流量制御弁52の開度（すなわち、都市ガス供給量）の関係に基づいて、流量制御弁52の開度を調節することによって、都市ガス供給量を燃料電池出力50と改質装置温度に見合った値に設定する。脱硫装置7で硫黄分が吸着除去された都市ガス4は、エジェクタ53で気水分離器27から供給された改質用水蒸気31と混合され、改質触媒（通常はニッケル系触媒）が充填された改質装置8の改質部48に供給される。エジェクタ53への改質用水蒸気供給量は、予め設定記憶された流量制御弁52の開度（すなわち、改質装置8への都市ガス供給量）とエジェクタ53の開度（すなわち、改質用水蒸気供給量）の関係に基づいて、エジェクタ53の開度を調節することによって、予め設定された所定のスチ

ームカーボン比となるように制御する。改質装置8では、燃料ガスである都市ガス4の水蒸気改質が行われ、水素リッチな改質ガスがつくられる。都市ガスの主成分であるメタンの水蒸気改質反応は次式で表される。

【0004】

【数1】

(メタンの水蒸気改質反応)



【0005】この水素リッチな改質ガスには、燃料電池セルスタック21の燃料極18の触媒の劣化原因となる一酸化炭素が含まれているので、改質ガスはシフト触媒(銅-亜鉛系触媒)が充填されたシフトコンバータ11に送られ、次式に示すシフト反応により改質ガス中の一酸化炭素が二酸化炭素に変換される。

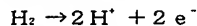
【0006】

【数2】

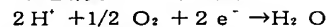
(シフト反応)



【0007】シフトコンバータ11により、改質ガス中の一酸化炭素濃度は1%以下まで低減される。シフトコ



水素イオンは電解質19の内部を拡散し、酸化剤極20に到達する。一方、電子は外部回路を流れ、燃料電池出力50として取り出される。酸化剤極では、(4)式に示す反応により、燃料極18から電解質19の中を拡散



(3)式と(4)式をまとめると、燃料電池セルスタック21での全電池反応は、(5)式に示す水素と酸素が



発電によって得られた燃料電池出力50は、変換装置24で電圧変換あるいは直流-交流変換が行われた後に、負荷25に供給される。燃料極18では、改質ガス中の水素がすべて(3)式に示した電極反応で消費されるわけではなく、全体の80%程度の水素が使われるだけである。残りの約20%の水素が、未反応水素として燃料極排ガス中に残存する。これは、燃料極18で改質ガス中の水素をすべて電極反応で消費しようとする、ガス出口付近で局所的に水素が不足し、水素の代わりに燃料極基板のカーボンが反応し燃料電池セルスタック21が劣化するためである。未反応水素を含む燃料極排ガス13は、改質装置バーナ9に供給され、バーナ燃料として使用される。(1)式に示したメタンの水蒸気改質反応は吸熱反応であるので、外部から反応熱に見合う熱を改質装置8の改質部48に与える必要がある。このため、改質装置バーナ9で燃料極排ガス13中の水素を遮断弁62を開けて空気ブロー15により供給した燃焼用空気12とともに燃焼させることにより、改質装置8の改質部の温度を最大700℃程度まで昇温する。燃焼用空気

ンバータ11を出た改質ガスは、燃料電池セルスタック21の燃料極18に供給され、燃料電池の発電に利用される。また、シフトコンバータ出口ガスの一部は脱硫装置7にリサイクルされ、リサイクルガス中の水素が脱硫反応に使用される。リサイクルガスの供給量は、予め設定された流量制御弁52の開度(すなわち、改質装置8への都市ガス供給量)と流量制御弁54の開度(すなわち、リサイクルガス供給量)の関係に基づき、流量制御弁54の開度を調節することによって、予め設定された所定の供給量になるように制御する。

【0008】一方、燃料電池セルスタック21の酸化剤極20には、遮断弁65を開け空気ブロー15を用いて取り込んだ外気17を発電用空気16として供給する。発電用空気16の供給量は、電圧センサ22と電流センサ23で検出した燃料電池出力50から予め設定された燃料電池出力50と流量制御弁46の開度(すなわち、発電用空気供給量)の関係に基づいて、流量制御弁46の開度を調節し、燃料電池出力50に見合った値に制御する。燃料電池セルスタック21の燃料極18では、

(3)式に示す反応により、改質ガス中の水素が水素イオンと電子に変わる。

【0009】(燃料極反応)

(3)

してきた水素イオン、燃料極18から外部回路を通じて移動してきた電子、及び空気中の酸素が三相界面で反応し、水が生成する。

【0010】(酸化剤極反応)

(4)

ら水ができる単純な反応として表わすことができる。

【0011】(電池反応)

(5)

12の供給量は、温度センサ41で検出した改質装置温度から予め設定された改質装置温度と流量制御弁45の開度(すなわち、燃焼用空気供給量)の関係に基づいて、流量制御弁45の開度を調節することによって制御する。

【0012】また、燃料極排ガス13中の未反応水素の燃焼反応により生成した水蒸気と未反応水蒸気を含む改質装置バーナ燃焼排ガス14と(5)式に示した電池反応により生成した水蒸気を含む酸化剤極排ガス37は凝縮器38に送られ、水蒸気が凝縮水40として除去された後に、排ガス39として大気中に放出される。凝縮水40は、気水分離器27に戻され、電池冷却水26、改質用水蒸気31、排熱回収用水蒸気34等利用される。

【0013】(5)式に示した電池反応は発熱反応であるので、燃料電池セルスタック21の温度は、発電時間の経過とともに上昇する。燃料電池セルスタック21の温度上昇が起こると、電解質の水素イオン伝導率が上がるために抵抗が減少し出力特性が一時的に向上するが、

劣化が起り易くなり寿命低下が生じる。そこで、気水分離器27から電池冷却水26を冷却器63に供給し、燃料電池セルスタック21の冷却を行う。燃料電池セルスタック21の作動温度は、寿命と性能の両方を勘案して190℃前後に設定されるのが一般的である。電池冷却水26の供給量は、温度センサ64で検出した電池冷却水セルスタック出口温度が予め設定された所定の温度範囲となるように、流量制御弁30の開度を調節することによって制御する。燃料電池セルスタック21を出た電池冷却水26は、水と水蒸気の混合物の形で気水分離器27に戻される。起動時及び圧力センサ49で気水分離器圧力が予め設定された所定の圧力より低下したことを検出した場合には、予め設定された所定の電力を圧力センサ49で気水分離器圧力が予め設定された所定の圧力を越えたことを検出するまで気水分離器ヒータ28に供給し、水蒸気を発生させる。また、液面センサ55で気水分離器27の水位が予め設定された所定の水位よりも低下したことを検出した場合には、液面センサ55で気水分離器27の水位が予め設定された所定の水位になったことを検出するまで、補給水ポンプ43を動作させて気水分離器27に補給水44を供給する。燃料電池セルスタック21から気水分離器27に供給された水蒸気あるいは気水分離器27で発生させた水蒸気のうち、改質用水蒸気31として使用する以外の水蒸気は、排熱回収用水蒸気34として蒸発器33に供給し、排熱利用システム35の冷媒36の蒸発に使われる。蒸発器33で凝縮した排熱回収用水蒸気34の凝縮水58は、気水分離器27に戻される。

【0014】次に、この従来の燃料電池発電装置の問題点について説明する。従来の燃料電池発電装置では、改質装置の劣化状態を診断するためには、改質装置出口にガスクロマトグラフ等の高価なガス分析装置を接続して連続的に改質装置出口ガス（改質ガス）をサンプリングしガス分析を行う、あるいは、定期的に容器に改質装置出口ガス（改質ガス）をサンプリングしガス分析装置のあるところまで持って行ってガス分析を行うことによって、改質装置出口ガス（改質ガス）中のメタン量（メタンスリップ量）の増加から改質装置の劣化状態を診断し、改質触媒の取替時期を判定していた。参考のために、200kWリン酸型燃料電池発電装置を用いて、都市ガスを燃料として200kW定格出力での発電を行った場合の、改質装置出口ガス（改質ガス）中のメタン量（メタンスリップ量）と改質装置の改質触媒の劣化量の関係を図9に示す。改質装置出口ガス（改質ガス）中のメタン量（メタンスリップ量）を検出することにより改質触媒の劣化量、すなわち改質装置8の改質部48の劣化状態の診断が可能であり、得られた改質触媒の劣化量と発電時間の関係から劣化速度を求め、改質触媒の全充填量で決まる改質装置性能の低下を引き起こさない改質触媒の劣化量の最大許容値に至るまでの期間を計算する

ことによって改質触媒の取替時期を判定することができ。しかし、これらの方法では、ガス分析に時間がかかりその場で瞬時に改質装置の劣化状態の診断ができな、改質装置の劣化診断のために高価なガス分析装置が必要である、その場で連続的に改質装置の劣化状態を診断するためには燃料電池発電装置に対して専用のガス分析装置が必要である、ガス分析装置のあるところまでサンプリングガスをもっていかなければならないので時間がかかる等の問題点があった。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、改質ガスのサンプリングと分析に長時間を要し改質装置の劣化診断を瞬時に行うことができない、改質装置の劣化診断のために高価なガス分析装置が必要である、改質装置の劣化診断をその場で連続的に行おうとすると燃料電池発電装置に対して専用のガス分析装置が必要である等の問題点を解決した、その場で瞬時に且つ連続的に改質装置の劣化診断を行い改質触媒の取替時期を判定することが可能な燃料電池発電装置とその改質装置の劣化診断方法を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明は、改質装置の触媒充填層温度、改質管外壁温度、改質装置バーナ燃焼ガス温度、改質装置バーナ燃焼排ガス温度、改質装置出口ガス温度（改質ガス温度）のいずれか一つ、あるいは一つ以上を検出し、改質装置の劣化状態の診断を行うことを最も主要な特徴とする。従来の技術とは、改質装置に触媒充填層温度測定用温度センサ、改質管外壁温度測定用温度センサ、改質装置バーナ燃焼ガス温度測定用温度センサ、改質装置バーナ燃焼排ガス温度測定用温度センサ、改質装置出口ガス温度（改質ガス温度）測定用温度センサを1個以上設置し、検出した温度を信号に変換して劣化診断部に送信し、劣化診断部で検出した温度を予め記憶された検出した温度（改質装置の触媒充填層温度、改質管外壁温度、改質装置バーナ燃焼ガス温度、改質装置バーナ燃焼排ガス温度、改質装置出口ガス温度（改質ガス温度）のいずれか一つ、あるいは一つ以上）と改質装置の改質触媒の劣化量の関係に照合することによって、ガスクロマトグラフ等の高価なガス分析装置を用いて長時間を要する改質装置出口ガス（改質ガス）の分析作業を行うことなしに、その場で瞬時に改質装置の劣化状態を診断し、改質触媒の取替時期を判定することを可能にしたという点が異なる。

【0017】

【発明の実施の形態】以下図面を参照して本発明の実施の形態例を詳細に説明する。図1に本発明の一実施形態例を表す構成図を示す。図2と同一のものは同一符号で表し、これらのものについてはその説明を省略する。また、本発明の詳細を説明する改質装置の拡大図を図3に

示す。図3において、29は触媒充填層、42は改質管である。

【0018】図1及び図3を用いて本発明の一実施形態例を説明する。本実施形態例は図2に示した従来例とは、図1及び図3に示したように改質装置8に触媒充填層温度測定用温度センサ6、改質管外壁温度測定用温度センサ32、改質装置バーナ燃焼ガス温度測定用温度センサ10、改質装置バーナ燃焼排ガス温度測定用温度センサ47、改質装置出口ガス温度（改質ガス温度）測定用温度センサ51を1個以上新たに設けた点と、温度センサで検出した改質装置の触媒充填層温度、改質管外壁温度、改質装置バーナ燃焼ガス温度、改質装置バーナ燃焼排ガス温度、改質装置出口ガス温度（改質ガス温度）のいずれか一つ、あるいは一つ以上の信号を受け、予め記憶された改質装置触媒充填層温度と改質装置の改質触媒の劣化量の関係、改質装置改質管外壁温度と改質装置の改質触媒の劣化量の関係、改質装置バーナ燃焼ガス温度と改質装置の改質触媒の劣化量の関係、改質装置バーナ燃焼排ガス温度と改質装置の改質触媒の劣化量の関係、改質装置出口ガス温度（改質ガス温度）と改質装置の改質触媒の劣化量の関係のいずれか一つ、あるいは一つ以上と照合することによって改質装置8の劣化状態を診断する劣化診断部5を新たに設けた点が異なる。

【0019】次に本実施形態例の作用について説明する。本実施形態例では、改質装置8の改質部48に設けた1個以上の触媒充填層温度測定用温度センサ6、改質管外壁温度測定用温度センサ32、改質装置バーナ燃焼ガス温度測定用温度センサ10、改質装置バーナ燃焼排ガス温度測定用温度センサ47、改質装置出口ガス温度（改質ガス温度）測定用温度センサ51で、改質装置の触媒充填層温度、改質管外壁温度、改質装置バーナ燃焼ガス温度、改質装置バーナ燃焼排ガス温度、改質装置出口ガス温度（改質ガス温度）のいずれか一つ、あるいは一つ以上を検出し、これらの温度検出信号を劣化診断部5に送信して、温度検出信号を受信した劣化診断部5で、予め記憶された検出温度と改質装置の改質触媒の劣化量の関係、すなわち、改質装置触媒充填層温度と改質装置の改質触媒の劣化量の関係、改質装置改質管外壁温度と改質装置の改質触媒の劣化量の関係、改質装置バーナ燃焼ガス温度と改質装置の改質触媒の劣化量の関係、改質装置バーナ燃焼排ガス温度と改質装置の改質触媒の劣化量の関係、改質装置出口ガス温度（改質ガス温度）と改質装置の改質触媒の劣化量の関係のうちいずれか一つ、あるいは一つ以上と照合することによって改質触媒の劣化量、すなわち改質装置8の改質部48の劣化状態を診断することが従来技術とは異なる。

【0020】200kWリン酸型燃料電池発電装置を用いて、都市ガスを燃料として200kW定格出力での発電を行った場合の、触媒充填層（Ni-A1O₃触媒とRu-A1O₃触媒の二層構造触媒充填層を採用、

以下同じ）の原燃料ガス入口、触媒充填層の全長の20%の位置（原燃料ガス入口から換算、以下同じ）、触媒充填層の全長の40%の位置、触媒充填層の全長の60%の位置、及び触媒充填層の改質ガス出口の五カ所の改質装置触媒充填層温度と改質装置の改質触媒の劣化量の関係を図4に示す。図4から改質触媒の劣化量の増加とともに、改質装置触媒充填層温度は変化することがわかる。従って、改質装置触媒充填層温度を1カ所以上検出することにより改質触媒の劣化量、すなわち改質装置8の改質部48の劣化状態の診断が可能であり、得られた改質触媒の劣化量と発電時間の関係から劣化速度を求め、改質触媒の全充填量で決まる改質装置性能の低下を引き起こさない改質触媒の劣化量の最大許容値に至るまでの期間を計算することによって改質触媒の取替時期を判定することができる。なお、改質装置内に2本以上改質管が設置され、2カ所以上触媒充填層がある場合には、各触媒充填層毎に触媒充填層温度を検出することにより、各改質管毎の改質触媒の劣化量、すなわち各改質管毎の劣化状態の診断が可能であり、得られた改質触媒の劣化量と発電時間の関係から劣化速度を求め、改質管毎の改質触媒の充填量で決まる改質管性能の低下を引き起こさない改質触媒の劣化量の最大許容値に至るまでの期間を計算することによって改質管毎に改質触媒の取替時期を判定することができる。同様に、200kWリン酸型燃料電池発電装置を用いて、都市ガスを燃料として200kW定格出力での発電を行った場合の、触媒充填層の原燃料ガス入口、触媒充填層の全長の20%の位置（原燃料ガス入口から換算、以下同じ）、触媒充填層の全長の40%の位置、触媒充填層の全長の60%の位置、及び触媒充填層の改質ガス出口の五カ所の改質装置改質管外壁温度と改質装置の改質触媒の劣化量の関係を図5に示す。図5から改質触媒の劣化量の増加とともに、改質装置改質管外壁温度は変化することがわかる。従って、改質装置改質管外壁温度を1カ所以上検出することにより改質触媒の劣化量、すなわち改質装置8の改質部48の劣化状態の診断が可能であり、得られた改質触媒の劣化量と発電時間の関係から劣化速度を求め、改質触媒の全充填量で決まる改質装置性能の低下を引き起こさない改質触媒の劣化量の最大許容値に至るまでの期間を計算することによって改質触媒の取替時期を判定することができる。なお、改質装置内に2本以上改質管が設置され、2カ所以上触媒充填層がある場合には、各触媒充填層毎に触媒充填層温度を検出することにより、各改質管毎の改質触媒の劣化量、すなわち各改質管毎の劣化状態の診断が可能であり、得られた改質触媒の劣化量と発電時間の関係から劣化速度を求め、各改質管毎の改質触媒の充填量で決まる改質管性能の低下を引き起こさない改質触媒の劣化量の最大許容値に至るまでの期間を計算することによって各改質管毎の改質触媒の取替時期を判定することができる。また、200kWリン酸型燃

料電池発電装置を用いて、都市ガスを燃料として200kW定格出力での発電を行った場合の、改質装置バーナ燃焼ガス温度と改質装置の改質触媒の劣化量の関係を図6に示す。図6から改質触媒の劣化量の増加とともに、改質装置バーナ燃焼ガス温度は上昇することがわかる。従って、改質装置バーナ燃焼ガス温度を検出することにより改質触媒の劣化量、すなわち改質装置8の改質部48の劣化状態の診断が可能であり、得られた改質触媒の劣化量と発電時間の関係から劣化速度を求め、改質触媒の全充填量で決まる改質装置性能の低下を引き起こさない改質触媒の劣化量の最大許容値に至るまでの期間を計算することによって改質触媒の取替時期を判定することができる。なお、改質装置バーナ燃焼ガス温度は2カ所以上で検出し平均値をとってもよい。さらに、200kWリン酸型燃料電池発電装置を用いて、都市ガスを燃料として200kW定格出力での発電を行った場合の、改質装置バーナ燃焼排ガス温度と改質装置の改質触媒の劣化量の関係を図7に示す。図7から改質触媒の劣化量の増加とともに、改質装置バーナ燃焼排ガス温度は上昇することがわかる。従って、改質装置バーナ燃焼排ガス温度を検出することにより改質触媒の劣化量、すなわち改質装置8の改質部48の劣化状態の診断が可能であり、得られた改質触媒の劣化量と発電時間の関係から劣化速度を求め、改質触媒の全充填量で決まる改質装置性能の低下を引き起こさない改質触媒の劣化量の最大許容値に至るまでの期間を計算することによって改質触媒の取替時期を判定することができる。なお、改質装置バーナ燃焼排ガス温度は2カ所以上で検出し平均値をとってもよい。最後に、200kWリン酸型燃料電池発電装置を用いて、都市ガスを燃料として200kW定格出力での発電を行った場合の、改質装置出口ガス温度（改質ガス温度）と改質装置の改質触媒の劣化量の関係を図8に示す。図8から改質触媒の劣化量の増加とともに、改質装置出口ガス温度（改質ガス温度）は上昇することがわかる。従って、改質装置出口ガス温度（改質ガス温度）を検出することにより改質触媒の劣化量、すなわち改質装置8の改質部48の劣化状態の診断が可能であり、得られた改質触媒の劣化量と発電時間の関係から劣化速度を求め、改質触媒の全充填量で決まる改質装置性能の低下を引き起こさない改質触媒の劣化量の最大許容値に至るまでの期間を計算することによって改質触媒の取替時期を判定することができる。なお、改質装置出口ガス温度（改質ガス温度）は2カ所以上で検出し平均値をとってもよい。

【0021】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、改質装置に触媒充填層温度測定用温度センサ、改質管外壁温度測定用温度センサ、改質装置バーナ燃焼ガス温度測定用温度センサ、改質装置バーナ燃焼排ガス温度測定用温度センサ、改質装置出口ガス温度（改質ガス温度）測定

用温度センサを1個以上設置し、検出した改質装置の触媒充填層温度、改質管外壁温度、改質装置バーナ燃焼ガス温度、改質装置バーナ燃焼排ガス温度、改質装置出口ガス温度（改質ガス温度）のいずれか一つ、あるいは一つ以上を信号に変換して劣化診断部に送信し、劣化診断部で検出した温度を予め記憶された改質装置の触媒充填層温度、改質管外壁温度、改質装置バーナ燃焼ガス温度、改質装置バーナ燃焼排ガス温度、改質装置出口ガス温度（改質ガス温度）のいずれか一つ、あるいは一つ以上と改質装置の改質触媒の劣化量の関係に照合することによって改質装置の劣化状態を診断し、改質触媒の取替時期を判定するので、改質装置の劣化状態の診断のためのガスクロマトグラフ等の高価なガス分析装置を用いた長時間を要する改質装置出口ガス（改質ガス）の分析作業が不要である、その場で瞬時に且つ連続的に改質装置の劣化状態の診断が可能である、改質触媒の劣化状態を常に把握し改質触媒の取替時期を前もって知ることができるので改質装置性能の低下が起こる前に改質触媒の取替が可能であるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態例を示す構成説明図である。

【図2】従来の燃料電池発電装置を示す構成説明図である。

【図3】本発明に係る改質装置の一例を示す拡大図である。

【図4】本発明に係る改質装置触媒充填層温度と改質装置の改質触媒の劣化量の関係の一例を示す特性図である。

【図5】本発明に係る改質装置改質管外壁温度と改質装置の改質触媒の劣化量の関係の一例を示す特性図である。

【図6】本発明に係る改質装置バーナ燃焼ガス温度と改質装置の改質触媒の劣化量の関係の一例を示す特性図である。

【図7】本発明に係る改質装置バーナ燃焼排ガス温度と改質装置の改質触媒の劣化量の関係の一例を示す特性図である。

【図8】本発明に係る改質装置出口ガス温度と改質装置の改質触媒の劣化量の関係の一例を示す特性図である。

【図9】従来の改質装置出口ガス（改質ガス）中のメタン量（メタンスリップ量）の関係の一例を示す特性図である。

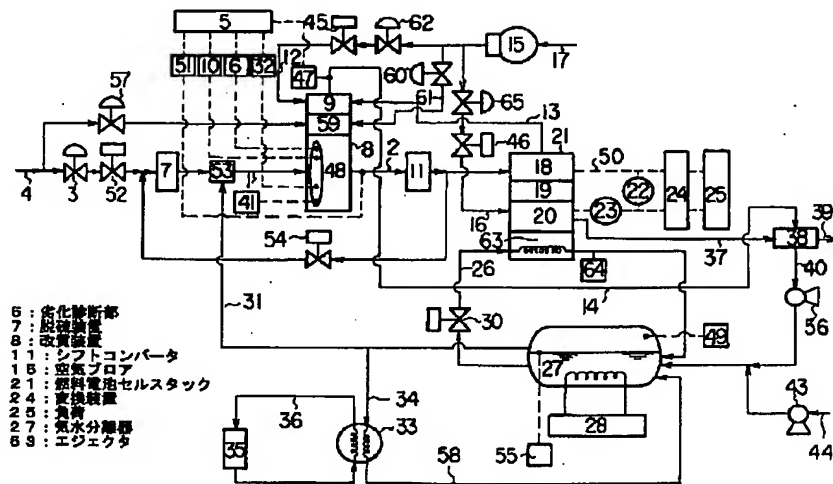
【符号の説明】

1…原燃料ガス、2…改質装置出口ガス（改質ガス）、3…遮断弁、4…都市ガス、5…劣化診断部、6…触媒充填層温度測定用温度センサ、7…脱硫装置、8…改質装置、9…改質装置バーナ、10…改質装置バーナ燃焼ガス温度測定用温度センサ、11…シフトコンバータ、12…燃焼用空気、13…燃料極排ガス、14…改質装

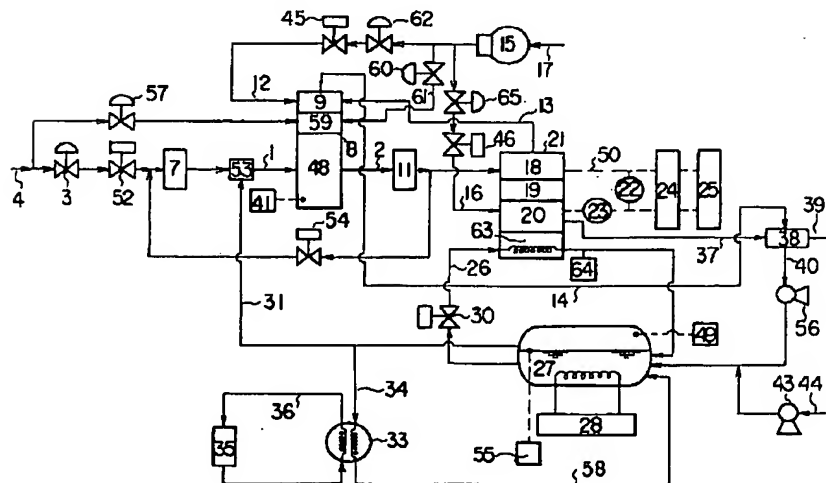
置バーナ燃焼排ガス、15…空気ブロア、16…発電用空気、17…外気、18…燃料極、19…電解質、20…酸化剤極、21…燃料電池セルスタック、22…電圧センサ、23…電流センサ、24…変換装置、25…負荷、26…電池冷却水、27…気水分離器、28…気水分離器ヒータ、29…触媒充填層、30…流量制御弁、31…改質用水蒸気、32…改質管外壁温度測定用温度センサ、33…蒸発器、34…排熱回収用水蒸気、35…排熱利用システム、36…冷媒、37…酸化剤極排ガス、38…凝縮器、39…排ガス、40…凝縮水、41…温度センサ、42…改質管、43…補給水ポンプ、4

4…補給水、45…流量制御弁、46…流量制御弁、47…改質装置バーナ燃焼排ガス温度測定用温度センサ、48…改質部、49…圧力センサ、50…燃料電池出力、51…改質装置出口ガス温度（改質ガス温度）測定用温度センサ、52…流量制御弁、53…エジェクタ、54…流量制御弁、55…液面センサ、56…ポンプ、57…遮断弁、58…凝縮水、59…起動用バーナ、60…遮断弁、61…改質装置起動用バーナ空気、62…遮断弁、63…冷却器、64…温度センサ、65…遮断弁。

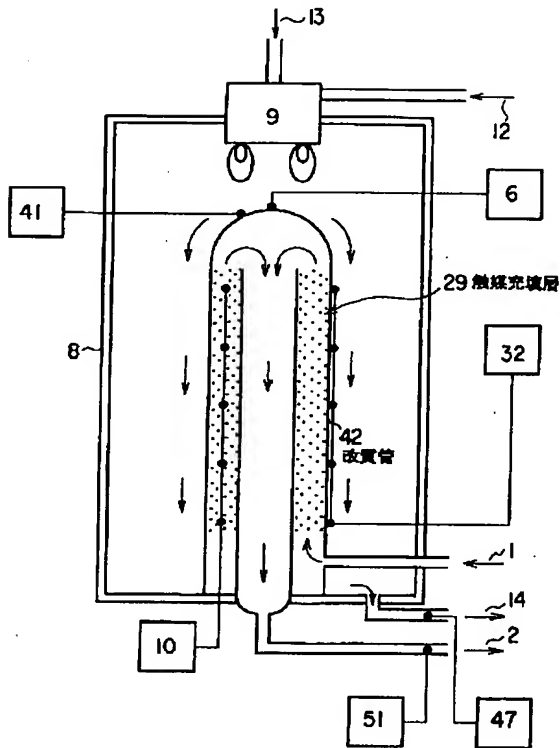
【図1】



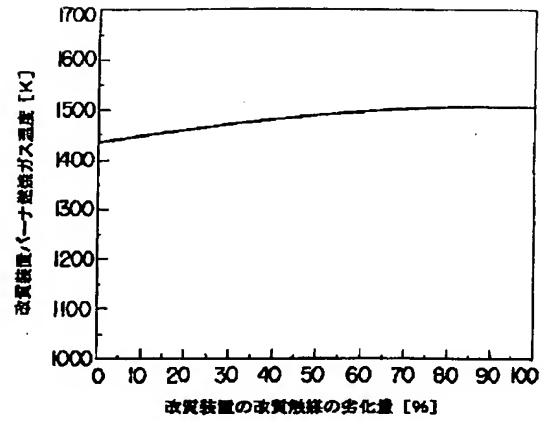
【図2】



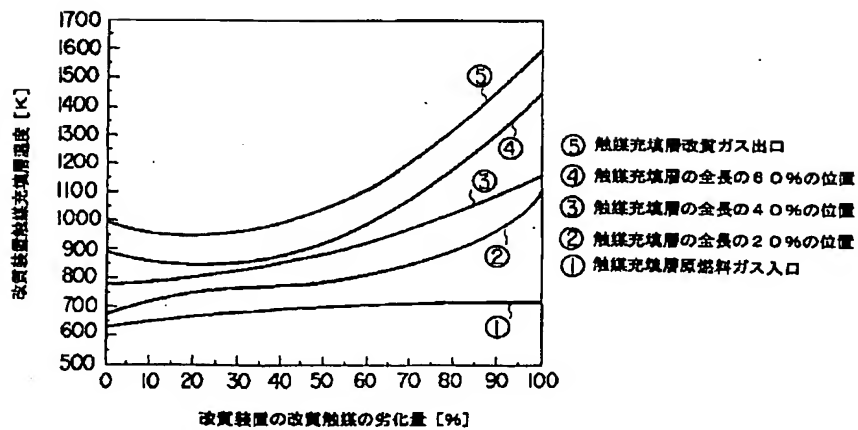
【図3】



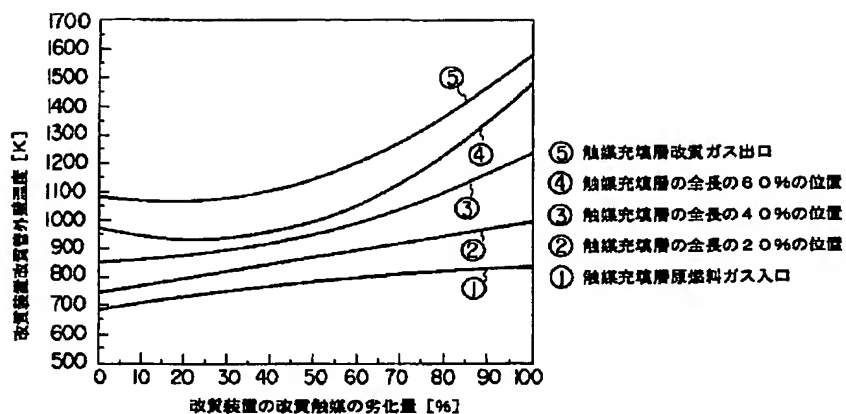
【図6】



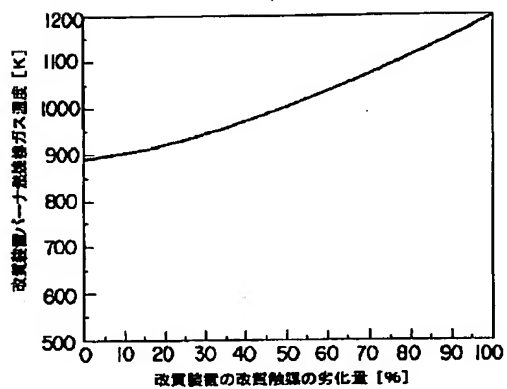
【図4】



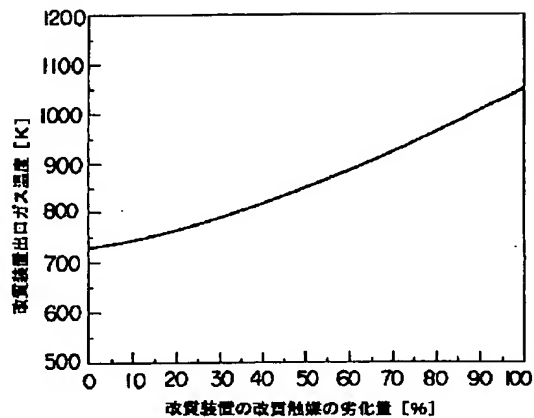
【図5】



【図7】



【図8】



【図9】

